

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>6</sup>:

C07C 229/56, 69/88, 69/76, 229/58,  
309/77, 229/60, 271/58, 233/54, 233/81,  
275/42, 233/55, C07F 9/40, 9/38, A01N  
37/44, 37/40, 37/10, 47/20, 37/46, 47/30,  
57/18

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/08130

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum: 6. März 1997 (06.03.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03569

(22) Internationales Anmeldedatum: 13. August 1996 (13.08.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 31 276.7 25. August 1995 (25.08.95) DE  
60/003,279 25. August 1995 (25.08.95) US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER  
AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen  
(DE). MONSANTO COMPANY [US/US]; 800 North Lind-  
bergh Boulevard, St. Louis, MO 63167 (US).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRAATZ, Udo [DE/DE];  
Andreasstrasse 22a, D-51375 Leverkusen (DE). ANDER-  
SCH, Wolfram [DE/DE]; Schlodderdicher Weg 77, D-51469  
Bergisch Gladbach (DE). TURBERG, Andreas [DE/DE];  
Naheweg 19, D-40699 Erkrath (DE). MENCKE, Norbert  
[DE/DE]; Grundermühle 2, D-51381 Leverkusen (DE).  
PHILLION, Dennis, Paul [US/US]; 1826 Watson, St.  
Charles, MO 63301 (US). RUMINSKI, Peter, Gerrard  
[US/US]; 391 Crestbury, Ballwin, MO 63011 (US). YALA-

MANCHILI, Gopichand [US/US]; 12746 Castlebar Drive,  
St. Louis, MO 63146 (US).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

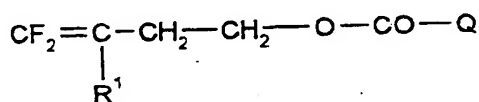
(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ,  
HU, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, TR,  
UA, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI  
Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

Veröffentlicht

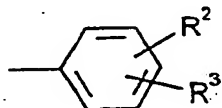
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: 4,4-DIFLUORO-3-BUTENYLESTER DERIVATIVES OR 4,4-DIFLUORO-3-HALOGEN-3-BUTENYLESTER DERIVA-  
TIVES AND THE USE THEREOF AS PESTICIDES

(54) Bezeichnung: 4,4-DIFLUOR-3-BUTENYL- ODER 4,4-DIFLUOR-3-HALOGEN-3-BUTENYLESTER-DERIVATE UND IHRE  
VERWENDUNG ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL



(I)



(a)

#### (57) Abstract

The present invention relates to new esters of formula (I), in which R<sup>1</sup> is hydrogen or halogen; and Q is (a), ZR<sup>9</sup> or Z(P=W)R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>, wherein R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, Z and W have the meaning given in the description. It also relates to a process for the production thereof, and the use thereof for the control of animal pests.

#### (57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Ester der Formel (I), in welcher R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder Halogen steht, und Q entweder für (a), ZR<sup>9</sup> oder Z(P=W)R<sup>10</sup>R<sup>11</sup> steht, worin R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, Z und W die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung tierischer Schädlinge.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

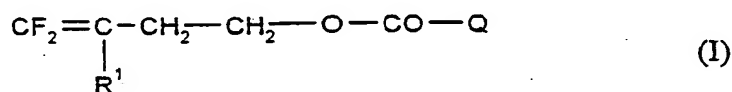
AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LU	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MD	Republik Moldau	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
EE	Estland	ML	Mali	UG	Uganda
ES	Spanien	MN	Mongolei	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MR	Mauretanien	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MW	Malawi	VN	Vietnam
GA	Gabon				

# 4,4-DIFLUOR-3-BUTENYL- ODER 4,4-DIFLUOR-3-HALOGEN-3-BUTENYLESTER-DERIVATE UND IHRE VERWENDUNG ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Ester, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in den Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen.

Es ist bereits bekannt geworden, daß die Verbindung 4-Chlorbenzoesäure-3,4,4-trifluorbut-3-enylester nematizide Eigenschaften besitzt (vgl. US-4 952 580). Die Wirksamkeit und Wirkungsbreite dieser Verbindung ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht immer völlig zufriedenstellend.

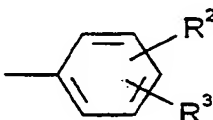
Es wurden nun neue Ester der Formel (I) gefunden,



in welcher

$\text{R}^1$  für Wasserstoff oder Halogen steht,

und Q entweder

a) für  steht, worin

$\text{R}^2$  für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und

$\text{R}^3$  für  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NR}^4\text{R}^5$  oder  $\text{OR}^6$  steht, worin

$\text{R}^4$  für Wasserstoff, Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

- 2 -

$R^5$  für Wasserstoff, Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder  $COR^7$  steht,

$R^6$  für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl,  $CONR^4R^5$  oder  $COR^7$  steht,

5  $R^7$  für Alkyl, Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder  $NR^4R^8$  steht und

$R^8$  für Wasserstoff, Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

oder

10 b) für  $ZR^9$  oder  $Z(P=W)R^{10}R^{11}$  steht, worin

Z eine aliphatische Gruppe mit ein bis vier Kohlenstoffatomen ist, mit der Maßgabe, daß  $R^9$  nicht für Phenyl steht, wenn Z für  $CH_2$  steht,

W für Sauerstoff oder Schwefel steht,

15  $R^9$   $\alpha$ ) für eine aromatische Gruppe oder für eine heterocyclische Gruppe (wie beispielsweise eine cyclische Gruppe aus der Reihe Pyrazolyl, Imidazolyl, Triazolyl, Morpholinyl, Piperidinyl, Piperazinyl oder Pyrrolidinyl) steht, welche jeweils  
20 gegebenenfalls substituiert sind durch mindestens einen Substituenten aus der Reihe Cyano, Trimethylsilyl, Hydroxy, Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Alkyl substituiertes Amino, Thiol, Alkylthio, ein Rest einer Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphinsäure oder Carbonsäure oder ein Ester, Amid oder Thioester einer der genannten Säuren,

25  $R^9$   $\beta$ ) für Wasserstoff,  $OR^{12}$ ,  $SR^{12}$ , Halogen,  $NR^{12}R^{13}$ , Cyano, Trimethylsilyl, Nitro, Phenyl, den Rest einer Sulfonsäure oder eines Esters, eines Amids oder eines Thioesters davon oder für eine aliphatische Gruppe steht, die gegebenenfalls

substituiert ist durch mindestens einen Rest aus der Reihe Cyano, Trimethylsilyl, Hydroxy, Alkoxy, Halogen, Nitro, gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Alkyl substituiertes Amino, Thiol, Alkylthio, Phenyl, ein Rest einer Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphinsäure oder Carbonsäure oder ein Ester, Amid oder Thioester einer der genannten Säuren,

worin

$R^{12}$  und  $R^{13}$  unabhängig voneinander für

- i) Wasserstoff,
- ii) eine aliphatische Gruppe mit ein bis zwölf Kohlenstoffatomen oder eine aromatische oder heterocyclische Gruppe stehen, welche jeweils gegebenenfalls substituiert sind durch mindestens einen Rest aus der Reihe Alkyl mit einem bis vier Kohlenstoffatomen, Cyano, Trimethylsilyl, Hydroxy, Alkoxy, Halogen, Nitro, gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Alkyl substituiertes Amino, Thiol, Alkylthio, Phenyl, ein Rest einer Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphinsäure oder Carbonsäure oder ein Ester, Amid oder Thioester einer der genannten Säuren,
- iii) oder  $R^{12}$  und  $R^{13}$  zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, den Teil einer Aminosäure bilden oder

wenn

$R^{12}$  für Wasserstoff oder eine aliphatische oder aromatische Gruppe steht, welche jeweils gegebenenfalls substituiert ist durch mindestens einen Substituenten aus der Reihe Alkyl mit ein bis vier Kohlenstoffatomen, Hydroxy, Alkoxy, Halogen, Nitro, gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Alkyl substituiertes Amino, Thiol, Alkylthio, ein Rest einer Sulfonsäure,

Phosphonsäure, Phosphinsäure oder Carbonsäure oder ein Ester, Amid oder Thioester einer der genannten Säuren oder Phenyl, dann kann

$R^{13}$  auch stehen für  $OR^{16}$ ,  $COR^{16}$ ,  $COOR^{21}$ ,  $NR^{16}R^{17}$ ,  $SO_2R^{18}$ ,  $P(=O)R^{19}R^{20}$ ,  
worin

5  $R^{16}$  und  $R^{17}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl stehen,

$R^{18}$  für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl oder Aryl steht,

$R^{19}$  und  $R^{20}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkyl, Alkylthio, Arylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Arylamino oder  $OR^{21}$  stehen und

$R^{21}$  für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl steht,

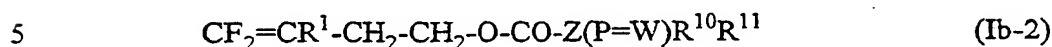
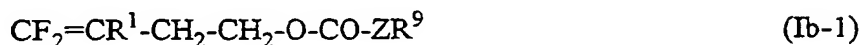
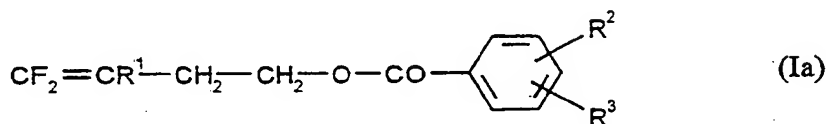
10  $R^{10}$  und  $R^{11}$  unabhängig voneinander für  $R^{22}$ ,  $OR^{22}$ ,  $SR^{22}$  oder  $NR^{22}R^{23}$  stehen,  
worin

15  $R^{22}$  und  $R^{23}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine aliphatische oder aromatische Gruppe stehen, welche jeweils gegebenenfalls substituiert sind durch mindestens einen Substituenten aus der Reihe Cyano, Trimethylsilyl, Hydroxy, Alkoxy, Halogen, Nitro, gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Alkyl substituiertes Amino, Thiol, Alkylthio, Phenyl, ein Rest einer Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphinsäure oder Carbonsäure oder ein Ester, Amid oder Thioester einer der genannten Säuren

und deren Salze.

20 Die Verbindungen der Formel (I) können als Salze vorliegen, wenn sie über zur Salzbildung befähigte funktionelle Gruppen verfügen. Dazu gehören beispielsweise die Carboxylgruppe und die Hydroxylgruppe. Als Kationen kommen beispielsweise Alkali- und Erdalkalimetallionen wie Natrium, Calcium, Kalium und Magnesium, quartäre Ammoniumionen wie das Ammoniumion selbst, aber auch Mono-,  
25 Di- und Trialkylammoniumionen wie das Isopropylammoniumion, ferner beispielsweise das Pyridiniumion in Frage.

Unter Einbeziehung der Bedeutung der Gruppe Q erhält man folgende Verbindungen der Formel (Ia), (Ib-1) bzw. (Ib-2):



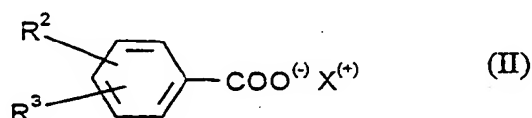
worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$ , Z und W die oben angegebene Bedeutung haben.

Die Verbindungen der Formel (I) können in Abhängigkeit von der Art der Substituenten als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen. Die Erfindung betrifft sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische.

10

Weiter wurde gefunden, daß man die Verbindungen der Formel (Ia) erhält, wenn man

A) Benzoessäurederivate der Formel (II)

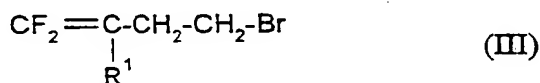


15 in welcher

$\text{X}^{(+)}$  für ein Alkalimetallion oder ein Ammoniumion steht und

$\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  die oben angegebene Bedeutung haben,

mit einem Fluorbutenylbromid der Formel (III)



- 6 -

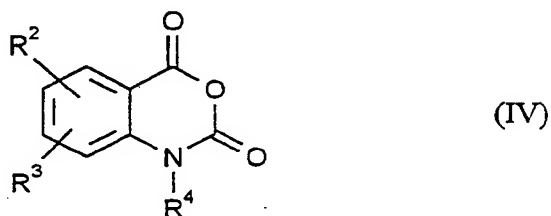
in welcher

$R^1$  die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

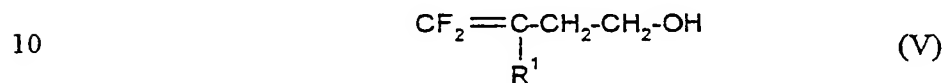
5 B) Isatosäureanhydride der Formel (IV)



in welcher

$R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  die oben angegebene Bedeutung haben,

mit einem Fluorbutenol der Formel (V)



in welcher

$R^1$  die oben angegebene Bedeutung hat,

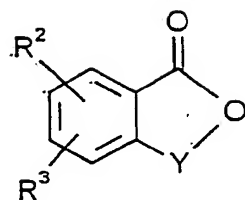
gegebenenfalls in Gegenwart einer Base und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

15 oder

C) Säureanhydride der Formel (VI)



- 7 -



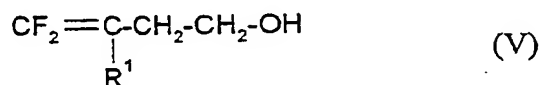
(VI)

in welcher

Y für CO oder SO<sub>2</sub> steht und

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung haben,

5 mit einem Fluorbutenol der Formel (V)



in welcher

R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung hat,

10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls  
in Gegenwart einer Base umgesetzt.

Die Verbindungen der Formel (Ib) ((Ib-1) bzw. (Ib-2)) lassen sich nach allgemein bekannten Methoden herstellen. Die hierfür benötigten Ausgangsverbindungen können leicht nach bekannten Methoden hergestellt werden und/oder sind käuflich.

15 Schließlich wurde gefunden, daß die neuen Ester der Formel (I) stark ausgeprägte biologische Eigenschaften besitzen und vor allem zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in den Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen, geeignet sind.

20 Die erfindungsgemäßen Arylcarbonsäureester sind durch die Formel (Ia) allgemein definiert.

Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in den oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

- $R^1$  steht bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom.
- 5  $R^2$  steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio oder gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy substituiertes Phenyl.
- $R^3$  steht bevorzugt für 2-COOH, 2-SO<sub>3</sub>H, NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> oder OR<sup>6</sup>.
- 10  $R^4$  steht bevorzugt für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl oder gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy substituiertes Phenyl.
- $R^5$  steht bevorzugt für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy substituiertes Phenyl oder für COR<sup>7</sup>.
- 15  $R^6$  steht bevorzugt für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy substituiertes Phenyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, für CONR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> oder COR<sup>7</sup>.
- $R^7$  steht bevorzugt für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy substituiertes Phenyl oder für NR<sup>4</sup>R<sup>8</sup>.
- 20  $R^8$  steht bevorzugt für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl oder gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy substituiertes Phenyl.
- $R^1$  steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Fluor.
- 25  $R^2$  steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy substituiertes Phenyl.

- $R^3$  steht besonders bevorzugt für 2-COOH, 2-SO<sub>3</sub>H, NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> oder OR<sup>6</sup>.
- $R^4$  steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl.
- 5  $R^5$  steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl oder für COR<sup>7</sup>.
- $R^6$  steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl, für CONR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> oder für COR<sup>7</sup>.
- 10  $R^7$  steht besonders bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl oder für NR<sup>4</sup>R<sup>8</sup>.
- $R^8$  steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl.

15 Eine besonders hervorgehobene Gruppe von Verbindungen der Formel (I) ist diejenige, in der R<sup>1</sup> für Fluor, R<sup>2</sup> für Wasserstoff und R<sup>3</sup> für den Rest NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> steht.

Für die Restdefinitionen der Verbindungen der Formel (Ib) gilt folgendes:

Der Ausdruck "Halogen" allein oder in Verbindung mit anderen Resten steht für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

20 Der Ausdruck "Alkyl" steht für geradkettige oder verzweigte Gruppen von ein bis etwa sieben Kohlenstoffatomen.

Der Ausdruck "niederes Alkyl" steht für eine Gruppe mit ein bis etwa vier Kohlenstoffatomen.

25 Der Ausdruck "aliphatisch" steht für gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppen mit einem bis etwa zehn Kohlenstoffatomen oder wie angegeben oder für geradkettige

oder verzweigte Alkenylgruppen mit zwei bis etwa zehn Kohlenstoffatomen oder wie angegeben.

Der Ausdruck "Alkoxy" steht für eine niedrigere Alkylgruppe, die über Sauerstoff gebunden ist.

- 5 Der Ausdruck "Alkylthio" steht für eine niedrigere Alkylgruppe, die über Schwefel gebunden ist.

Der Ausdruck "Alkoxy-carbonyl" steht für einen niederen Alkylester einer Carbonsäure.

- 10 Der Ausdruck "Rest einer Carbonsäure, Sulfonsäure, Phosphinsäure, Phosphonsäure oder ein Amid, Ester oder Thioester einer der genannten Säuren" steht für eine aliphatische Gruppe, in welcher mindestens ein (bevorzugt ein) Kohlenstoffatom durch eine Carboxylgruppe (COOH), eine Sulfonsäuregruppe, eine Phosphinsäuregruppe oder eine Phosphonsäuregruppe ersetzt ist oder durch einen niederen Alkylester, ein Amid oder einen niederen Alkylthioester einer der genannten  
15 Säuren.

Der Ausdruck "Aminosäure" bedeutet jede Verbindung, die eine Aminogruppe und eine Säuregruppe besitzt, die durch ein C-Atom getrennt sind. Dazu gehören natürliche Aminosäuren, aber auch solche mit anderen Substituenten am zentralen Kohlenstoffatom.

- 20 Der Ausdruck "Alkyl- oder Arylsulfonamid" steht für eine Sulfonamidgruppe, die durch eine niedrigere Alkylgruppe oder eine Phenylgruppe substituiert ist, welche wiederum gegebenenfalls substituiert sein können.

Die Ausdrücke "aromatische Gruppe" oder "Aryl" bedeuten Phenyl, gegebenenfalls wie oben angegeben substituiert.

- 25 Der Ausdruck "heterocyclisch" steht für jede cyclische Verbindung, die als Ringglied mindestens ein anderes Element als Kohlenstoff enthält. Der Ring kann gesättigt oder ungesättigt sein. Das Heteroatom kann Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder ein anderes Element sein. Die Heterocyclen schließen beispielsweise Radikale ein von Thiadiazol, Pyridin, Thiazol, Isothiazol, Oxazol, Imidazol, Pyrazol,

5 Triazol, Benzothiazol, Morpholin, Piperidin, Piperazin und Pyrrolidin und können jeweils substituiert sein durch mindestens einen Substituenten aus der Reihe Rest einer Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphinsäure, ein Ester, Amid oder Thioester einer dieser Säuren, Cyano, Trimethylsilyl, Hydroxy, Alkoxy, Halogen, Nitro, Amino, Thiol, Alkylthio, Carboxyl, Alkoxycarbonyl und Phenyl.

Eine ganz besonders bevorzugte Verbindung der Formel (Ib) unter den hier erwähnten ist N-[(1,1-Dimethylethoxy)carbonyl]-L-alanin-3,4,4-trifluor-3-butenylester.

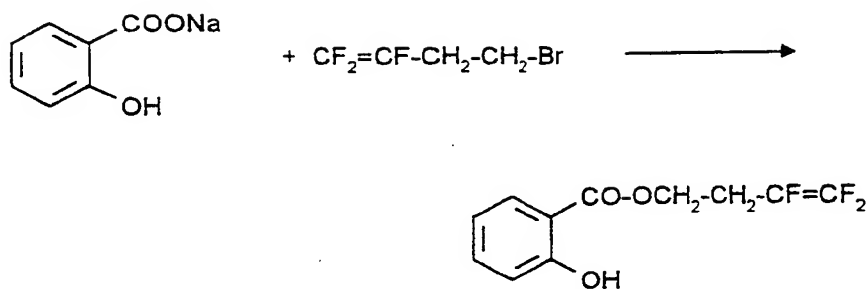
10 Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen gelten für die Endprodukte und für die Ausgangs- und Zwischenprodukte entsprechend. Diese Restdefinitionen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Vorzugsbereichen, beliebig kombiniert werden.

15 Erfindungsgemäß bevorzugt unter den Verbindungen der Formel (Ia) werden die Verbindungen der Formel (Ia), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

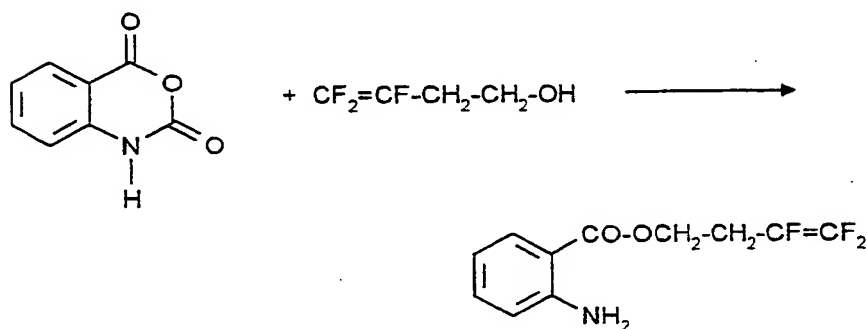
Erfindungsgemäß besonders bevorzugt unter den Verbindungen der Formel (Ia) werden die Verbindungen der Formel (Ia), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

20 In den oben und nachstehend aufgeführten Restdefinitionen sind Kohlenwasserstoffreste, wie Alkyl oder Alkenyl, - auch in Verbindung mit Heteroatomen wie Alkoxy oder Alkylthio - soweit möglich, geradkettig oder verzweigt.

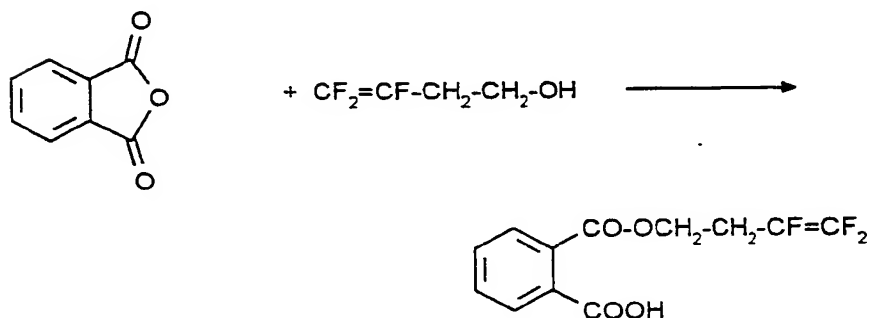
25 Verwendet man bei der Herstellung von Verbindungen der Formel (Ia) gemäß Verfahren A) beispielsweise Natriumsalicylat und 1-Brom-3,4,4-trifluorbut-3-en als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Verwendet man bei der Herstellung von Verbindungen der Formel (Ia) gemäß Verfahren B) beispielsweise Isatosäureanhydrid und 3,4,4-Trifluorbut-3-en-1-ol als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Verwendet man bei der Herstellung von Verbindungen der Formel (Ia) gemäß Verfahren C) beispielsweise Phthalsäureanhydrid und 3,4,4-Trifluorbut-3-en-1-ol als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Formelschema wiedergegeben werden:



Das oben beschriebene Verfahren A) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (Ia) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Benzoesäurederivate der Formel (II)

mit Fluorbutenylbromiden der Formel (III) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Als Verdünnungsmittel kommen insbesondere organische Lösungsmittel in Frage, beispielsweise gegebenenfalls chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder Chlorbenzol, Ether wie Dioxan oder Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Amide wie Dimethylformamid oder Carbonsäureester wie Essigester.

Die Reaktionstemperatur kann beim Verfahren A) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 160°C, bevorzugt zwischen 20°C und 120°C.

Das Molverhältnis der Verbindung der Formel (II) zur Verbindung der Formel (III) beträgt im allgemeinen 2:1 bis 1:2.

Die Umsetzung wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Zur Aufarbeitung wird beispielsweise das Reaktionsgemisch hydrolysiert, das Produkt mit einem organischen Lösungsmittel wie Ethylacetat, Dichlormethan oder Toluol extrahiert und das Lösungsmittel anschließend entfernt.

Das oben beschriebene Verfahren B) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (Ia) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Isatosäureanhydride der Formel (IV) mit Fluorbutenolen der Formel (V) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei diesem Verfahren alle üblichen Lösungsmittel eingesetzt werden.

Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls halogenierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan, Toluol, Xylol, Dichlormethan, Chloroform, Dichlorethan oder Chlorbenzol oder Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan.

Die Umsetzung kann auch in Abwesenheit eines der genannten Lösungsmittel durchgeführt werden. In diesem Fall kann es vorteilhaft sein, Das Fluorbutenol der Formel (V) im Überschuß einzusetzen.

- 5 Es kann von Vorteil sein, das erfindungsgemäße Verfahren B) in Gegenwart einer Base durchzuführen.

Bevorzugt verwendet werden Amine, vorzugsweise tertiäre Amine wie Triethylamin, Pyridin oder Diazabicycloundecen (DBU) oder anorganische Basen, z.B. Alkalimetallcarbonate, -hydrogencarbonate oder -hydroxide wie Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumhydroxid.

- 10 Es genügen katalytische Mengen der Base.

Die Reaktionstemperatur kann beim Verfahren B) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen im Bereich von 0°C bis 180°C, bevorzugt von 20°C bis 140°C.

- 15 Die Verbindungen der Formeln (IV) und (V) werden im allgemeinen in einem Molverhältnis von 1:2 bis 2:1 eingesetzt. Die Umsetzung wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Zur Aufarbeitung wird beispielsweise das Reaktionsgemisch hydrolysiert, das Produkt mit einem organischen Lösungsmittel wie Ethylacetat, Dichlormethan oder Toluol extrahiert und das Lösungsmittel anschließend entfernt.

- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren C) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (Ia) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Säureanhydride der Formel (VI) mit einem Fluorbutenol der Formel (V) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

- 25 Bezüglich Verdünnungsmittel, Base, Reaktionsführung und Aufarbeitung gelten die für das Verfahren B) gemachten Angaben entsprechend.

Die beim Herstellungsverfahren A) als Ausgangsstoffe benötigten Benzoesäurederivate der Formel (II) lassen sich in einfacher, bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Benzoesäuren (die leicht herstellbar und zum größten



Teil kommerziell erhältlich sind) mit Basen (beispielsweise Alkalimetallhydroxiden wie Lithiumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid oder Aminen wie Dimethylamin, Triethylamin oder Butylamin) herstellen.

5 Die weiter als Ausgangsstoffe benötigten Fluorbutenylbromide der Formel (III) sind bekannt und/oder lassen sich in einfacher Weise nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. C.A. 119, 94 942).

10 Die beim Herstellungsverfahren B) als Ausgangsstoffe benötigten Isatosäureanhydride der Formel (IV) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (Methoden der Organ. Chemie - Houben-Weyl, Bd. 4E, S. 214 ff (1983)).

Die weiter als Ausgangsstoffe benötigten Fluorbutenole der Formel (V) sind bekannt (s. z.B. WO 92/15 555).

15 Die beim Herstellungsverfahren C) als Ausgangsstoffe benötigten Säureanhydride der Formel (VI) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (Methodicum Chemicum, C-O Verbindungen, Bd. 5, S. 614 ff. (1975)).

20 Die Wirkstoffe eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

25 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

- Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.
- Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.
- 5 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.
- Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..
- Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.
- Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp.
- 10 Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.
- Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.
- Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus*
- 15 *ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotetix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.
- 20 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Spodoptera exigua*, *Mamestra brassicae*,
- 25 *Panolis flammea*, *Spodoptera litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*,

*Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*,  
*Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

- 5 Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*,  
*Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*,  
*Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes*  
*chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*,  
*Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*,  
10 *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp.,  
*Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp.,  
*Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes*  
spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra*  
*zealandica*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius*  
spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

- 15 Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp.,  
*Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*,  
*Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp.,  
*Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio*  
*hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*,  
20 *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.,  
*Ctenocephalides felis*.

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latreutes mactans*.

- 25 Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp.,  
*Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp.,  
*Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes*  
spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*,  
*Panonychus* spp., *Tetranychus* spp..

- 30 Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. *Pratylenchus* spp., *Radopho-*  
*lus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp.,

Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp..

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeichnen sich insbesondere durch eine hervorragende nematizide Wirkung aus, beispielsweise gegen Meloidogyne incognita.

Sie weisen auch eine gute blattinsektizide Wirkung auf.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene

und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykoether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

**Fungizide:**

2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-DichloroN-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-

- phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxyquinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyano-phenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino-[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol,
- 5 Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate, Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram,
- 10 Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon, Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol, Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Furmecyclox, Guazatine,
- 15 Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol,
- 20 Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Phthalid, Pimaricin, Piperalin, Polycarbamate, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb,
- 25 Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Quintozen (PCNB), Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,
- 30 Validamycin A, Vinclozolin,

Zineb, Ziram.

**Bakterizide:**

- Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Oethilinin, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin,  
 5 Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

**Insektizide / Akarizide / Nematizide:**

- Abamectin, AC 303 630, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,  
 10 Bacillus thuringiensis, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxin, Butylpyridaben,  
 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA 157 419, CGA 184699, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clopythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,  
 15 Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,  
 20 Edifenphos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etrimphos,  
 Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate,  
 25 Fipronil, Fluazinam, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,  
 HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,  
 Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,  
 30 Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin,  
 Naled, NC 184, NI 25, Nitenpyram,  
 Omethoat, Oxamyl, Oxydemeton M, Oxydeprofos,

Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyradaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,  
5 Quinalphos,  
RH 5992,  
Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,  
Tebufenozid, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb, Thiofanox, Thio-  
10 methon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Tri-  
azuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,  
Vamidothion, XMC, Xyllylcarb, YI 5301 / 5302, Zetamethrin.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

15 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

20 Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

25 Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

30 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben,



Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phthirus* spp., *Solenopotes* spp..

- 5 Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp..

- 10 Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachyicerina z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp.,  
15 *Chrysomyia* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp., *Melophagus* spp..

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp..

- 20 Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp..

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella* spp..

- 25 Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemaphysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp., *Varroa* spp..

Aus der Ordnung der Actiniedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornithocheyletia* spp., *Myobia* spp., *Psorergates*

spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

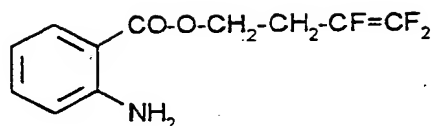
- 5      Beispielsweise zeigen sie eine hervorragende Wirksamkeit gegen Boophilus microplus und Lucilia cuprina.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten,  
10      Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen  
15      Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel  
20      durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern,  
25      Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt  
30      oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

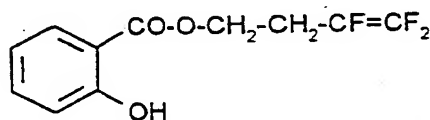
Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gehen aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

HerstellungsbeispieleBeispiel 1

50,5 g (0,31 Mol) Isatosäureanhydrid werden in 300 ml Toluol mit 1 g 4-Dimethylaminopyridin und 0,1 g Kaliumcarbonat sowie 44,1 g (0,35 Mol) 3,4,4-Trifluorbut-3-en-1-ol 15 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wäscht man mit Wasser und entfernt im Vakuum das Toluol. Man erhält 67,7 g 2-Aminobenzoessäure-(3,4,4-trifluorbut-3-en-1-yl)-ester als helles Öl.

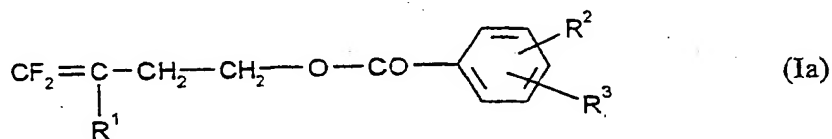
Ausbeute: 89,1 % der Theorie.


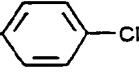
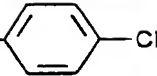
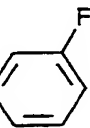
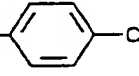
$\log p^*$  (pH 2) = 3,05;  $n_D^{20} = 1,5160$

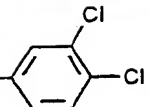
Beispiel 2

32 g (0,2 Mol) Natriumsalicylat werden in 100 ml Dimethylsulfoxid mit 28,4 g (0,15 Mol) 1-Brom-3,4,4-trifluorbut-3-en 15 Stunden auf 50°C erwärmt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, extrahiert das Produkt mit Methylenchlorid und engt im Vakuum die organische Phase ein. Der Rückstand wird anschließend im Vakuum destilliert. Beim Siedepunkt von 102-108°C/1,5 mm gehen 24,3 g (Ausbeute: 65,8 % der Theorie) farbloser 2-Hydroxy-benzoessäure-(3,4,4-trifluorbut-3-en-1-yl)-ester über.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (Ia)



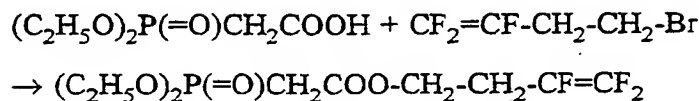
Bsp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	physik. Kosntante
3	F	H	H	Kp.180°C/100mm
4	F	H	2-COOH	log p(pH2)=2,14
5	F	H	2-NHCH <sub>3</sub>	log p(pH2)=3,86
6	F	6-Cl	2-NH <sub>2</sub>	log p(pH2)=3,04
7	F	H	2-NH- 	log p(pH2)=4,94
8	F	4-Cl	2-NH <sub>2</sub>	log p(pH2)=3,68
9	F	5-Cl	2-NH <sub>2</sub>	log p(pH2)=3,58
10	F	H	2-SO <sub>3</sub> H	log p(pH2)=1,29
11	F	5-NO <sub>2</sub>	2-NH <sub>2</sub>	Fp.102-104°C
12	F	H	3-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	log p(pH2)=3,29
13	F	H	4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	log p(pH2)=3,49
14	F	H	2-O-CO-NH- 	Fp.: 294°C
15	F	H	2-NHCOCH <sub>3</sub>	Fp.: 76°C
16	F	H	2-NH-CO- 	Fp.: 158°C
17	F	H	2-NH-CO- 	Fp.: 128°C
18	F	H	2-NH-CO-NH- 	Fp.: 186°C

Bsp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	physik. Kosntante
19	F	H	2-NH-CO-NHCH <sub>3</sub>	Fp.: 136°C
20	F	H	2-NH-CO-NH- 	Fp.: 168-170°C
21	H	H	2-NH <sub>2</sub>	log p(pH2)=3,06
22	F	H	2-NH-CO-C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	Fp.: 106°C

\*log p: Dekadischer Logarithmus des n-Octanol/Wasser-Verteilerkoeffizienten, bestimmt durch HPLC-Analytik an reversed phase mit H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN.

Beispiele für Verbindungen der Formel (Ib):

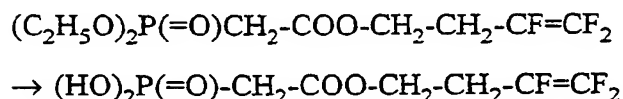
### Beispiel 23



- 5 Zu 2 g (0,01 mol) (O,O-Diethylphosphonyl)essigsäure und 1,52 g DBU (Diazabicycloundecan) in 35 ml Acetonitril gibt man 2,5 g (0,12 mol) 4-Brom-1,1,2-trifluor-but-1-en und rührt 7 Stunden bei 60°C. Dann gießt man die Reaktionsmischung in Wasser und extrahiert 2 mal mit Ether. Die vereinigten Etherphasen werden mit Wasser, 2 mal mit 5 %iger wäßriger NaOH und noch 2 mal mit  
10 Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Ethers erhält man 0,93 g (O,O-Diethylphosphonyl)essigsäure-3,4,4-trifluorbut-3-enylester als klare Flüssigkeit.

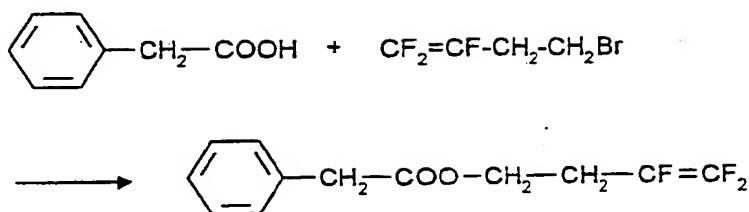
Elementaranalyse:	berechnet:	C 39,48; H 5,30
	gefunden:	C 38,97; H 5,24

### 15 Beispiel 24



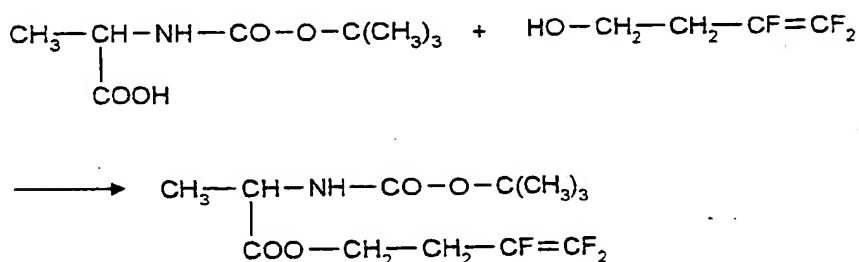
- In 0,93 g (0,0031 mol) der Verbindung gemäß Beispiel 23 in 8 ml Acetonitril tropft man unter Eiskühlung 4,9 ml (0,037 mol) Trimethylsilylbromid in 6 ml  
20 Acetonitril und rührt anschließend über Nacht bei Raumtemperatur. Dann wird im Vakuum eingeeengt und der Rückstand mit Methanol versetzt. Man rührt 30 Minuten bei Raumtemperatur und entfernt das Methanol im Vakuum. Der Rückstand wird in Ether gelöst. Nach Entfernen des Ethers im Vakuum erhält man  
25 0,71 g Phosphonylessigsäure-3,4,4-trifluorbut-3-enylester als viskoses, leicht gelbliches Öl.

Elementaranalyse:	berechnet:	C 27,64; H 3,63
	gefunden:	C 27,54; H 3,50

**Beispiel 25**

- 5 Zu 50 g (0,37 mol) Phenyllessigsäure und 55,9 g (0,37 mol) DBU in 400 ml Acetonitril tropft man bei Raumtemperatur 98 g (0,52 mol) 4-Brom-1,1,2-trifluorbut-1-en. Man rührt einige Stunden bei Raumtemperatur, über Nacht unter Rückfluß, dann noch 2 Tage bei Raumtemperatur. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, versetzt den Rückstand mit Wasser und extrahiert mit Ether. Die Etherphase wird 2 mal mit 5 %iger wäßriger NaOH und 2 mal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Man erhält 42,05 g
- 10 Phenyllessigsäure-3,4,4-trifluorbut-3-enylester als klare bernsteinfarbene Flüssigkeit.

Elementaranalyse: berechnet: C 59,02; H 4,54  
 gefunden: C 59,29; H 4,60

**Beispiel 26**

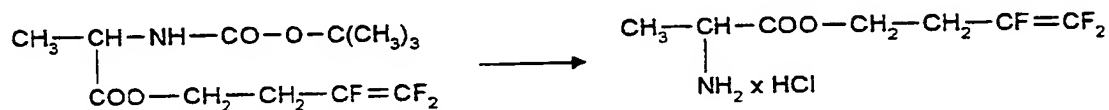
- 15 Zu 1,89 g (0,01 mol) (L)-N-Boc-alanin (erhältlich bei Sigma) in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) gibt man 1,62 g (0,01 mol) Carbonyldiimidazol (erhältlich bei Aldrich) und rührt 30 Minuten bei Raumtemperatur. Dann fügt man 1,5 g (0,012 mol) 4-Hydroxy-1,1,2-trifluorbut-1-en (vgl. Synthesebeispiel 16 aus US 5 389 680) zu und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel
- 20 wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Ether extra-

- 30 -

hiert. Die Etherphases wird 3 mal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird im Vakuum eingedampft. Man erhält 2,25 g N-(tert.-Butyloxycarbonyl)-L-alanin-3,4,4-trifluorbut-3-enylester als klare Flüssigkeit.

Elementaranalyse: berechnet: C 48,48; H 6,10; N 4,71  
 5 gefunden: C 48,54; H 6,08; N 4,69

### Beispiel 27



10 In die Lösung von 1,54 g (0,0052 mol) der Verbindung gemäß Beispiel 26 in 50 ml Ether leitet man einen Überschuß an HCl-Gas. Dann wird das Reaktionsgemäß verschlossen und man rührt noch 6 h bei Raumtemperatur. Der entstandene farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0,8 g L-Alanin-3,4,4-trifluorbut-3-enylester als farblosen Feststoff.

15 Elementaranalyse: berechnet: C 35,99; H 4,75; N 6,00; Cl 15,18  
 gefunden: C 36,00; H 4,71; N 5,96; Cl 15,12



### Anwendungsbeispiel

#### Beispiel A

##### Grenzkonzentrations-Test / Nematoden

- 5      Testnematode:      Meloidogyne incognita  
Lösungsmittel:      4 Gewichtsteile Aceton  
Emulgator:          1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10      Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15      Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit Boden vermischt, der mit den Testnematoden stark verseucht ist. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den behandelten Boden in Töpfe, sät Salat ein und hält die Töpfe bei einer Gewächshaus-Temperatur von 25°C.

20      Nach vier Wochen werden die Salatwurzeln auf Nematodenbefall (Wurzelgallen) untersucht und der Wirkungsgrad des Wirkstoffs in % bestimmt. Der Wirkungsgrad ist 100 %, wenn der Befall vollständig vermieden wird, er ist 0 %, wenn der Befall genau so hoch ist wie bei den Kontrollpflanzen in unbehandeltem, aber in gleicher Weise verseuchtem Boden.

Bei diesem Test besaßen z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 1 und 5 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 20 ppm einen Wirkungsgrad von 100 %.

**Beispiel B****Test mit Fliegenlarven / Entwicklungshemmende Wirkung**

Testtiere: Alle larvalen Stadien von *Lucilia cuprina* (OP-resistent)  
[Puppen und Adulte (ohne Kontakt zum Wirkstoff)]

- 5      Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether  
Emulgator: 35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykoether

10      Zwecks Herstellung einer geeigneten Formulierung vermischt man 3 Gewichtsteile Wirkstoff mit 7 Teilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Emulgator-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

15      30 bis 50 Larven je Konzentration werden auf in Glasröhrchen befindliches Pferdefleisch (1 cm<sup>3</sup>) gebracht, auf welches 500 µl der zu testenden Verdünnung pipettiert werden. Die Glasröhrchen werden in Kunststoffbecher gestellt, deren Boden mit Seesand bedeckt ist, und im klimatisierten Raum (26°C ± 1,5°C, 70 % rel. Feuchte ± 10 %) aufbewahrt. Die Wirkungskontrolle erfolgt nach 24 Stunden und 48 Stunden (larvizide Wirkung). Nach dem Auswandern der Larven (ca. 72 h) werden die Glasröhrchen entfernt und gelochte Kunststoffdeckel auf die Becher gesetzt. Nach 1½-facher Entwicklungsdauer (Schlupf der Kontrollfliegen) werden die geschlüpften Fliegen und die Puppen/Puppenhüllen ausgezählt.

20      Als Kriterium für die Wirkung gilt der Eintritt des Todes bei den behandelten Larven nach 48 h (larvizider Effekt), bzw. die Hemmung des Adultschlupfes aus den Puppen bzw. die Hemmung der Puppenbildung. Als Kriterium für die in-vitro-Wirkung einer Substanz gilt die Hemmung der Flöhentwicklung bzw. ein Entwicklungsstillstand vor dem Adulten-Stadium. Dabei bedeutet 100 % larvizide Wirkung, daß nach 48 Stunden alle Larven abgestorben sind. 100 % entwicklungsinhibitorische Wirkung bedeutet, daß keine adulten Fliegen geschlüpft sind.

25

In diesem Test zeigten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 1 und 5 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 1000 ppm eine Wirkung von 100 %.

**Beispiel C**

Test mit *Boophilus microplus* resistent / SP resistenter Parkhurst-Stamm

Testtiere: Adulte gesogene Weibchen

Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

- 5 20 mg Wirkstoff werden in 1 ml Dimethylsulfoxid gelöst, geringere Konzentrationen werden durch Verdünnen mit dem gleichen Lösungsmittel hergestellt.

Der Test wird in 5-fach Bestimmung durchgeführt. 1 µl der Lösungen wird in das Abdomen injiziert, die Tiere in Schalen überführt und in einem klimatisierten Raum aufbewahrt. Die Wirkung wird über die Hemmung der Eiablage bestimmt.

- 10 Dabei bedeutet 100 %, daß keine Zecke gelegt hat.

In diesem Test zeigten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 1 und 5 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 20 µg/Tier eine Wirkung von 100 %.

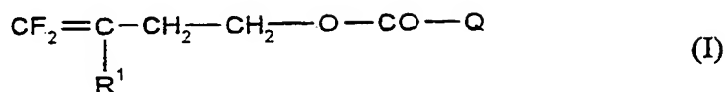
**Beispiel D**

Dieser Test wird durchgeführt wie in US-5 389 680 beschrieben, worauf ausdrücklich Bezug genommen wird.

- 5 Im Nematodentest (Tomate und Sojabohne) hatte die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 26 bei 500 ppm eine Wirksamkeit von 95 % in Methode 1, bei einer Konzentration von 1 mg/Topf eine Wirkung der Stufe 2 in Methode 2 und keine Wirkung bei einer Konzentration von 0,5 mg/Topf und 0,25 mg/Topf, wobei die Wirkungsstufen definiert sind wie in US 5 389 680 beschrieben, worin Stufe 0 eine Wirksamkeit bis zu 50 % bedeutet, Stufe 1 eine Wirksamkeit von 50 bis
- 10 75 %, Stufe 2 eine von 75 bis 90 % und Stufe 3 eine von 91 bis 100 %.

Patentansprüche

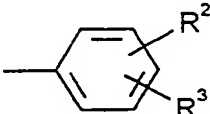
## 1. Verbindungen der Formel (I)



in welcher

5  $\text{R}^1$  für Wasserstoff oder Halogen steht,

und Q entweder

a) für  steht, worin

$\text{R}^2$  für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und

10  $\text{R}^3$  für  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NR}^4\text{R}^5$  oder  $\text{OR}^6$  steht, worin

$\text{R}^4$  für Wasserstoff, Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

$\text{R}^5$  für Wasserstoff, Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder  $\text{COR}^7$  steht,

15  $\text{R}^6$  für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl,  $\text{CONR}^4\text{R}^5$  oder  $\text{COR}^7$  steht,

$\text{R}^7$  für Alkyl, Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder  $\text{NR}^4\text{R}^8$  steht und

20  $\text{R}^8$  für Wasserstoff, Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

oder

b) für  $ZR^9$  oder  $Z(P=W)R^{10}R^{11}$  steht, worin

5           Z     eine aliphatische Gruppe mit ein bis vier Kohlenstoffatomen ist, mit der Maßgabe, daß  $R^9$  nicht für Phenyl steht, wenn Z für  $CH_2$  steht,

          W     für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10            $R^9$     α)   für eine aromatische Gruppe oder für eine heterocyclische Gruppe (wie beispielsweise eine cyclische Gruppe aus der Reihe Pyrazolyl, Imidazolyl, Triazolyl, Morpholinyll, Piperidinyll, Piperazinyll oder Pyrrolidinyll) steht, welche jeweils gegebenenfalls substituiert sind durch mindestens einen Substituenten aus der Reihe Cyano, Trimethylsilyl, Hydroxy, Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, gegebenenfalls einfach oder  
15                   zweifach durch Alkyl substituiertes Amino, Thiol, Alkylthio, ein Rest einer Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphinsäure oder Carbonsäure oder ein Ester, Amid oder Thioester einer der genannten Säuren,

20                   β)   für Wasserstoff,  $OR^{12}$ ,  $SR^{12}$ , Halogen,  $NR^{12}R^{13}$ , Cyano, Trimethylsilyl, Nitro, Phenyl, den Rest einer Sulfonsäure oder eines Esters, eines Amids oder eines Thioesters davon oder für eine aliphatische Gruppe steht, die gegebenenfalls substituiert ist durch mindestens einen Rest aus der Reihe Cyano, Trimethylsilyl, Hydroxy, Alkoxy, Halogen, Nitro, gegebenenfalls  
25                   einfach oder zweifach durch Alkyl substituiertes Amino, Thiol, Alkylthio, Phenyl, ein Rest einer Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphinsäure oder Carbonsäure oder ein Ester, Amid oder Thioester einer der  
30                   genannten Säuren,

worin

- 37 -

 $R^{12}$  und  $R^{13}$  unabhängig voneinander für

- i) Wasserstoff,
- ii) eine aliphatische Gruppe mit ein bis zwölf Kohlenstoffatomen oder eine aromatische oder heterocyclische Gruppe stehen, welche jeweils gegebenenfalls substituiert sind durch mindestens einen Rest aus der Reihe Alkyl mit einem bis vier Kohlenstoffatomen, Cyano, Trimethylsilyl, Hydroxy, Alkoxy, Halogen, Nitro, gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Alkyl substituiertes Amino, Thiol, Alkylthio, Phenyl, ein Rest einer Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphinsäure oder Carbonsäure oder ein Ester, Amid oder Thioester einer der genannten Säuren,
- iii) oder  $R^{12}$  und  $R^{13}$  zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, den Teil einer Aminosäure bilden oder

wenn

$R^{12}$  für Wasserstoff oder eine aliphatische oder aromatische Gruppe steht, welche jeweils gegebenenfalls substituiert ist durch mindestens einen Substituenten aus der Reihe Alkyl mit ein bis vier Kohlenstoffatomen, Hydroxy, Alkoxy, Halogen, Nitro, gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Alkyl substituiertes Amino, Thiol, Alkylthio, ein Rest einer Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphinsäure oder Carbonsäure oder ein Ester, Amid oder Thioester einer der genannten Säuren oder Phenyl, dann kann

$R^{13}$  auch stehen für  $OR^{16}$ ,  $COR^{16}$ ,  $COOR^{21}$ ,  $NR^{16}R^{17}$ ,  $SO_2R^{18}$ ,  $P(=O)R^{19}R^{20}$ , worin

$R^{16}$  und  $R^{17}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl stehen,

$R^{18}$  für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl oder Aryl steht,

$R^{19}$  und  $R^{20}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkyl, Alkylthio, Arylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Arylamino oder  $OR^{21}$  stehen und

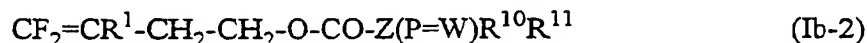
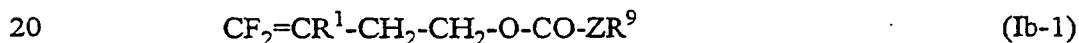
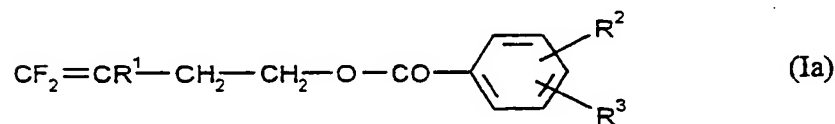
5  $R^{21}$  für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl steht,

$R^{10}$  und  $R^{11}$  unabhängig voneinander für  $R^{22}$ ,  $OR^{22}$ ,  $SR^{22}$  oder  $NR^{22}R^{23}$  stehen, worin

10  $R^{22}$  und  $R^{23}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine aliphatische oder aromatische Gruppe stehen, welche jeweils gegebenenfalls substituiert sind durch mindestens einen Substituenten aus der Reihe Cyano, Trimethylsilyl, Hydroxy, Alkoxy, Halogen, Nitro, gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Alkyl substituiertes Amino, Thiol, Alkylthio, Phenyl, ein Rest einer Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphinsäure oder Carbonsäure oder ein Ester, Amid oder Thio-  
15 ester einer der genannten Säuren

und deren Salze.

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit den Strukturen (Ia), (Ib-1) bzw. (Ib-2):

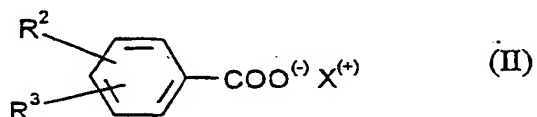


worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ , Z und W die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.



3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (Ia) gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man

A) Benzoessäurederivate der Formel (II)



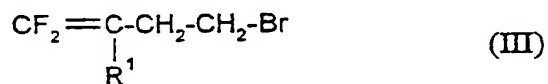
5

in welcher

$\text{X}^{(+)}$  für ein Alkalimetallion oder ein Ammoniumion steht und

$\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

mit einem Fluorbutenylbromid der Formel (III)



10

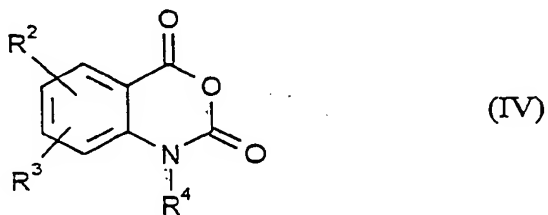
in welcher

$\text{R}^1$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

B) Isatosäureanhydride der Formel (IV)



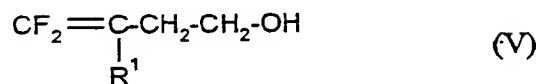
15

in welcher

- 40 -

$R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

mit einem Fluorbutenol der Formel (V)



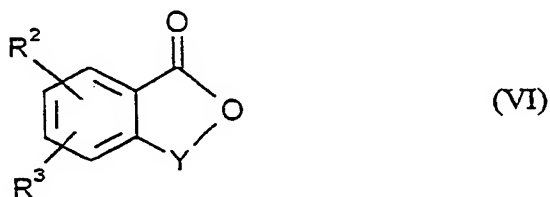
5 in welcher

$R^1$  die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart einer Base und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

10 C) Säureanhydride der Formel (VI)

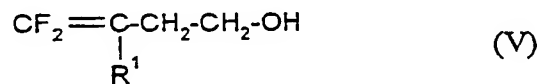


in welcher

Y für CO oder SO<sub>2</sub> steht und

$R^2$  und  $R^3$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

15 mit einem Fluorbutenol der Formel (V)



in welcher

$R^1$  die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt.

4. Verbindungen der Formel (Ia) gemäß Anspruch 2, in welcher

5  $R^1$  für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht,

$R^2$  für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio oder gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy substituiertes Phenyl steht,

$R^3$  für 2-COOH, 2-SO<sub>3</sub>H,  $NR^4R^5$  oder  $OR^6$  steht,

10  $R^4$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl oder gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy substituiertes Phenyl steht,

15  $R^5$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy substituiertes Phenyl oder für  $COR^7$  steht,

$R^6$  für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy substituiertes Phenyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, für  $CONR^4R^5$  oder  $COR^7$  steht,

20  $R^7$  für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy substituiertes Phenyl oder für  $NR^4R^8$  steht und

$R^8$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl oder gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy substituiertes Phenyl steht.

25 5. Verbindungen der Formel (Ia) gemäß Anspruch 2, in welcher

- $R^1$  für Wasserstoff oder Fluor steht,
- $R^2$  für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy substituiertes Phenyl steht,
- 5  $R^3$  für  $2\text{-COOH}$ ,  $2\text{-SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NR}^4\text{R}^5$  oder  $\text{OR}^6$  steht,
- $R^4$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy substituiertes Phenyl steht,
- $R^5$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy substituiertes Phenyl oder für  $\text{COR}^7$  steht,
- 10  $R^6$  für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy substituiertes Phenyl, für  $\text{CONR}^4\text{R}^5$  oder für  $\text{COR}^7$  steht,
- $R^7$  für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituiertes Phenyl oder für  $\text{NR}^4\text{R}^8$  steht und
- 15  $R^8$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy substituiertes Phenyl steht.
6. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
- 20 7. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen.
8. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

9. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.
  10. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln.
- 5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 96/03569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPK 6 C07C229/56 C07C69/88 C07C69/76 C07C229/58 C07C309/77  
 C07C229/60 C07C271/58 C07C233/54 C07C233/81 C07C275/42  
 C07C233/55 C07F9/40 C07F9/38 A01N37/44 A01N37/40

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPK 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 952 580 A (MARTINEZ ANTHONY J ET AL) 28 August 1990 cited in the application see Tables 1,2; Claims 1, 52 - 63	1,2,6-10
A	see Example 4, Table 2, Example 4, Column 14, Line 13 - Line 64	1-10
X	US 4 950 666 A (PEAKE CLINTON J ET AL) 21 August 1990 see Tables 1,2, Compound 64; see claims 1,9-12	1,2,6-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 November 1996 (28.11.96)

Date of mailing of the international search report

05 December 1996 (05.12.96)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 96/03569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 A01N37/10 A01N47/20 A01N37/46 A01N47/30 A01N57/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MAKROMOLEKULARE CHEMIE, MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, vol. 194, no. 8, 1 August 1993, pages 2163-2171, XP000384113 YUJI TADA ET AL: "ION-CONDUCTION OF LITHIUM FLUOROALKYLSULFONATES IN OLIGO(OXYTHYLENE)-BRANCHED POLY(PHOSPHAZENE)" see page 2165, last paragraph	1,2
A	EP 0 432 861 A (SCHERING AG) 19 June 1991 see page 21 see page 37, line 45 - page 40, line 6; claims see page 29	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 96/03569

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	<p>WO 96 19449 A (BAYER AG ;MONSANTO CO (US);  KRAATZ UDO (DE); HARTWIG JUERGEN (DE);) 27  June 1996  see Page 37, Compound I-6</p>	1,2,6-10

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/03569

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4952580	28-08-90	AU-B- 601656	13-09-90
		AU-A- 6122986	13-01-87
		CA-A- 1277668	11-12-90
		EP-A- 0228447	15-07-87
		JP-T- 63500037	07-01-88
		OA-A- 8484	29-07-88
		WO-A- 8607590	31-12-86
-----			
US-A-4950666	21-08-90	NONE	
-----			
EP-A-0432861	19-06-91	DE-A- 3941966	20-06-91
		AU-A- 6797690	20-06-91
		CA-A- 2032180	16-06-91
		CN-A- 1053054	17-07-91
		JP-A- 4154740	27-05-92
		US-A- 5248810	28-09-93
-----			
WO-A-9619449	27-06-96	DE-A- 4445792	27-06-96
		AU-A- 4340996	10-07-96
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 96/03569

A. KL. IFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK C07C229/56 C07C69/88 C07C69/76 C07C229/58 C07C309/77  
C07C229/60 C07C271/58 C07C233/54 C07C233/81 C07C275/42  
C07C233/55 C07F9/40 C07F9/38 A01N37/44 A01N37/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	--	--------------------

X	US 4 952 580 A (MARTINEZ ANTHONY J ET AL) 28. August 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Tabellen 1,2; Ansprüche 1, 52 - 63 siehe Beispiel 4, Tabelle 2, Beispiel 4, Spalte 14, Zeile 13 - Zeile 64	1,2,6-10
A		1-10
X	US 4 950 666 A (PEAKE CLINTON J ET AL) 21. August 1990 siehe Tabellen 1,2, Verbindung 64; siehe Ansprüche 1,9-12	1,2,6-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. November 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05.12.1996

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seufert, G

# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Patenzeich

PCT/EP 96/03569

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 A01N37/10 A01N47/20 A01N37/46 A01N47/30 A01N57/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MAKROMOLEKULARE CHEMIE, MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, Bd. 194, Nr. 8, 1. August 1993, Seiten 2163-2171, XP000384113 YUJI TADA ET AL: "ION-CONDUCTION OF LITHIUM FLUOROALKYLSULFONATES IN OLIGO(OXYTHYLENE)-BRANCHED POLY(PHOSPHAZENE)" siehe Seite 2165, letzter Absatz	1,2
A	EP 0 432 861 A (SCHERING AG) 19. Juni 1991 siehe Seite 21 siehe Seite 37, Zeile 45 - Seite 40, Zeile 6; Ansprüche siehe Seite 29	1-10

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \* A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \* E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \* L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \* O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \* P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* &\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Intern: des Aktenzeichen

PCT/EP 96/03569

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 96 19449 A (BAYER AG ;MONSANTO CO (US); KRAATZ UDO (DE); HARTWIG JUERGEN (DE);) 27.Juni 1996 siehe Seite 37, Verbindung 1-6 -----	1,2,6-10

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Patentzeichen

PCT/EP 96/03569

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4952580	28-08-90	AU-B- 601656	13-09-90
		AU-A- 6122986	13-01-87
		CA-A- 1277668	11-12-90
		EP-A- 0228447	15-07-87
		JP-T- 63500037	07-01-88
		OA-A- 8484	29-07-88
		WO-A- 8607590	31-12-86
-----			
US-A-4950666	21-08-90	KEINE	
-----			
EP-A-0432861	19-06-91	DE-A- 3941966	20-06-91
		AU-A- 6797690	20-06-91
		CA-A- 2032180	16-06-91
		CN-A- 1053054	17-07-91
		JP-A- 4154740	27-05-92
		US-A- 5248810	28-09-93
-----			
WO-A-9619449	27-06-96	DE-A- 4445792	27-06-96
		AU-A- 4340996	10-07-96
-----			

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- 120 97/08130

2a

<p>97-192548/17</p>	<p>B05 C03 D22 E19 F09 L02</p>	<p>MONSANTO CO</p>	<p>MONS 95.08.25</p>
<p>95.08.25 95US-003279(+95DE-1031276) (97.03.06) C07C 229/56, A01N 37/10, 37/40, 37/44, 37/46, 47/20, C07C 229/60, 233/55, 271/58, 233/81, C07F 9/40, 9/38, C07C 309/77, 275/42, 233/54, 229/58, A01N 47/30, 57/18, C07C 69/76, 69/88</p>	<p>*WO 9708130-A1 C07C 229/56, 233/55, 271/58, 229/58, A01N</p>	<p>New 4,4-di:fluoro-but-3-enyl ester(s) of (opt. substd.) carboxylic acid - e.g. with (thio)phosphinylidene gp., useful as pesticides, esp. insecticides, acaricides and nematocides, partic. in plant protection (Ger)</p>	<p>C97-061507 N(AU BB BG BR BY CA CN CZ HU JP KR KZ LK MX NO NZ PL RO RU SK TR UA US VN) R(AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL OA PT SE)</p>
<p>Addnl. Data: KRAATZ U, ANDERSCH W, TURBERG A, MENCKE N, PHILLION D P, RUMINSKI P G, YALAMANCHILI G</p>	<p>BAYER AG (FARB) 96.08.13 96WO-EP03569</p>	<p>BC(7-H, 10-A9B, 10-G2, 14-B3A, 14-B4) C(7-H, 10-A9B, 10-G2, 14-B3A, 14-B4B) D(9-B) E(5-EI, 5-E2A, 5-G2, 5-G3, 7-H1, 7-H2, 10-A8C, 10-A9B1, 10-A9B8, 10-A15B, 10-B2, 10-E3, 10-E4D, 10-G2C) F(5-B1) .4</p>	<p>Q = ZR<sub>9</sub>, Z(P=W)R<sub>10</sub>R<sub>11</sub> or phenyl (substd. by R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub>); R<sub>1</sub> = H or halo; R<sub>2</sub> = H, NO<sub>2</sub>, CN, halo, alkyl, alkoxy, alkylthio or opt. substd. aryl; R<sub>3</sub> = COOH, SO<sub>3</sub>H, NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> or OR<sub>6</sub>; R<sub>4</sub> = H, alkyl, or opt. substd. aryl; R<sub>5</sub> = H, alkyl, opt. substd. aryl or COR<sub>7</sub>; R<sub>6</sub> = H, opt. substd. aralkyl, CONR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> or COR<sub>7</sub>; R<sub>7</sub> = alkyl, alkenyl, opt. substd. aryl or NR<sub>4</sub>R<sub>8</sub>; R<sub>8</sub> = H, alkyl or opt. substd. aryl; Z = aliphatic gp. with up to 4C (provided R<sub>9</sub> is not Ph when Z = CH<sub>2</sub>); W = O or S;</p>
<p>4,4-Difluoro-3-butenyl and 4,4-difluoro-3-halo-3-butenyl esters and their salts of formula (I) are new.</p>	<p>CF<sub>2</sub>=C(R<sub>1</sub>)-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-CO-Q (I)</p>	<p>R<sub>9</sub> = H, OR<sub>12</sub>, SR<sub>12</sub>, halo, NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>, CN, SiMe<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, Ph, a sulphonie acid gp. or its ester, amide or thioester deriv., an aliphatic gp. (opt. substd. by 1 or more Y<sub>1</sub>) or Ar;</p>	<p>Ar = an aromatic or heterocyclic gp. (such as (sic) pyrazolyl, imidazolyl, triazolyl, morpholinyl, piperidinyl, piperazinyl or</p>
<p>WO 9708130-A+</p>	<p></p>	<p></p>	<p></p>

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



pyrrolidiny) opt. substd. by 1 or more  $Y_2$ ;  
 $Y_2 = \text{CN, SiMe}_3, \text{OH, alkyl, alkoxy, halo, NO}_2, \text{NH}_2$  (opt. mono- or di-  
 substd. by alkyl), SH, alkylthio or a sulphonc, phosphonic,  
 phosphinic or carboxylic acid (or their ester, amide or thioester  
 deriv.);

$Y_1 = \text{as } Y_2$  (except alkyl) or Ph;

$R_{12} = \text{H or a 1-12C aliphatic, aromatic or a heterocyclic gp. (opt.}$

substd. by 1 or more CN, SiMe<sub>3</sub>, OH, 1-4C alkyl, alkoxy,

phenyl, halo, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub> (opt. mono- or di- substd. by alkyl), SH,  
 alkylthio or a sulphonc, phosphonic, phosphinic or carboxylic  
 acid (or their ester, amide or thioester deriv.);

$R_{13} = \text{as } R_{12}$ , and when  $R_{12}$  is H or a 1-12C aliphatic or aromatic gp.

(opt. substd. but not by CN or SiMe<sub>3</sub>),  $R_{13}$  may also be OR<sub>16</sub>,

COR<sub>16</sub>, COOR<sub>21</sub>, NR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>, SO<sub>2</sub>R<sub>18</sub> or P(O)R<sub>19</sub>R<sub>20</sub>; or

NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub> form part of an amino acid;

$R_{16}$ ;  $R_{17} = \text{H, alkyl or aryl};$

$R_{19}, R_{20} = \text{H, alkyl, aryl, alkyl (sic), alkylthio, arylthio, alkylamino,}$

dialkylamino, arylamino or OR<sub>21</sub>;

$R_{21} = \text{H, alkyl or aryl};$

$R_{10}, R_{11} = R_{22}, \text{OR}_{22}, \text{SR}_{22}$  or NR<sub>22</sub>R<sub>23</sub>;

$R_{22}, R_{23} = \text{H or aromatic or aliphatic gp., opt. substd. by one or more}$   
 $Y_1$ .

#### USE

(I) are pesticides (claimed), esp. insecticides, acaricides and  
 nematocides. They are useful in agriculture and forestry, in the  
 protection of goods and materials, and for general hygiene. They are  
 esp. useful as plant protectants, and have good nematocidal activity,  
 e.g. against *Meloidogyne incognita*. (I) have good residual activity on  
 wood and clay, and alkaline stability on calcareous surfaces. (I) can  
 also be used in veterinary medicine for the control of ectoparasites.  
 They are effective against *Boophilus microplus* and *Lucilia cuprina*.

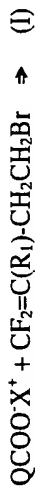
#### ADVANTAGE

(I) are more effective than 3,4,4-trifluorobutenyl 4-  
 chlorobenzoate, known from US4952580.

#### PREPARATION

Claimed prepn. is as follows.

(A)

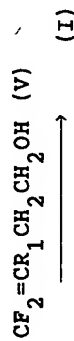
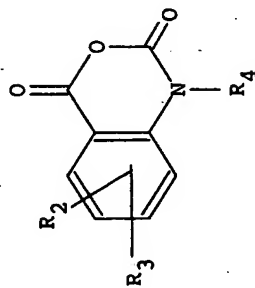


$\text{X}^+ = \text{alkali metal or ammonium.}$

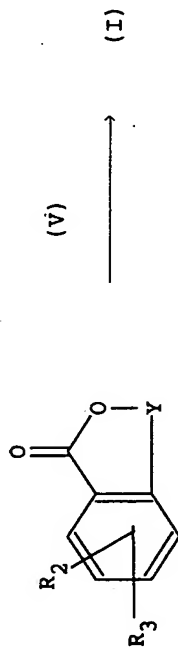
WO 9708130-A+I

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(B)



(C)



(V)

(I)

Y = CO or SO<sub>2</sub>.EXAMPLE

Isatoic anhydride (50.5 g) was refluxed for 15 hrs. in toluene (300 ml) with 4-dimethylaminopyridine (1 g), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.1 g) and 3,4,4-trifluorobut-3-en-1-ol (V') 44.1 g). Cooling, washing and solvent removal gave 3,4,4-trifluorobut-3-en-1-yl-2-aminobenzoate (Ia) (87% yield; pale oil.

Lettuce plants were protected to 100% from nematode attack when grown in soil which was treated with 20 ppm (Ia) and then

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

infected with *Meloidogyne incognita*.  
(la) used at 1000 ppm also inhibited development of OP-resistant  
*Lucilia cuprina* larvae by 100%. (LJ)  
(53pp2101DwgNo.0/0)  
SR:1.Jnl.Ref EP432861 US4950666 US4952580 WO9619449

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**